

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194203

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

---

(51)Int.Cl.

C08L 71/02  
B29C 47/02  
C08K 3/26  
F16C 13/00  
G03G 15/02  
G03G 15/08  
G03G 15/16  
// B29K 21:00  
B29L 31:32

---

(21)Application number : 2000-396128

(71)Applicant : BANDO CHEM IND LTD

(22)Date of filing :

26.12.2000

(72)Inventor : NAGAMI HARUSUKE  
KAWAMURA SATOSHI

---

(54) ELECTROCONDUCTIVE RUBBER MATERIAL, AND PROCESS FOR PREPARING  
ELECTROCONDUCTIVE PARTS FOR ELECTRONIC PHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroconductive rubber material which is excellent in the processability and capable of preventing the surface imperfection while maintaining good electrical properties and to provide a process for preparing electroconductive parts for electronic photography using it.

SOLUTION: The electroconductive rubber material comprises 100 pts.wt. of an electroconductive rubber, which is a copolymerizate of epichlorohydrin and ethylene oxide and/or allyl glycidyl ether, and 30-150 pts.wt. of a calcium carbonate. The above calcium carbonate is dispersed in the above electroconductive material in a state that the calcium carbonate has the maximum particle diameter of not more than 30  $\mu\text{m}$ , the mean particle diameter of 1-8  $\mu\text{m}$ , and a ratio of the dispersed particles with a particle diameter of more than 15  $\mu\text{m}$  is 10% or less.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[JP,2002-194203,A]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The aforementioned calcium carbonate is a conductive rubber material characterized by distributing in the state where it is the conductive rubber material which consists of the conductive rubber 100 weight section which comes to copolymerize epichlorohydrin, and an ethyleneoxide and/or allyl glycidyl ether, and a calcium carbonate 30 - the 150 weight sections, and a maximum droplet size is 30 micrometers or less in the aforementioned conductive rubber, and a mean particle diameter is 1-8 micrometers, and the rate of a particulate material with a particle size of 15 micrometers or more is 10% or less.

[Claim 2] A calcium carbonate is a conductive rubber material according to claim 1 characterized by being the precipitated calcium carbonate whose average of primary particle size secondary particle size is 5 micrometers or less, and is 0.03-1.5 micrometers.

[Claim 3] the conductivity for electrophotography equipments characterized by the bird clapper from a conductive rubber material according to claim 1 or 2 -- a member

[Claim 4] the conductivity for electrophotography characterized by carrying out the grinding of the front face after fabricating a conductive rubber material according to claim 1 or 2 in the shape of a concentric circle and vulcanizing it on a conductive axis -- the manufacture method of a member

[Claim 5] the conductivity for electrophotography characterized by carrying out the grinding of the front face after fabricating a conductive rubber material according to claim 1 or 2 in the shape of a concentric circle and vulcanizing it on a conductive cylinder base material -- the manufacture method of a member

[Claim 6] the conductivity for electrophotography according to claim 4 or 5

characterized by the surface roughness Rz after grinding being 15 micrometers or less  
— the manufacture method of a member

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] the conductivity for electrophotography using the conductive rubber material and it which this invention is used for OA equipment etc. and are especially used for the purposes, such as electrification, an imprint, and development, — it is related with the manufacture method of a member

[0002]

[Description of the Prior Art] Each part material, such as OA equipment, is asked for the conductive ability accompanied by electric resistance nature, variation stability, environmental stability, etc., non-stain resistance, a low degree of hardness, low coefficient of friction, abrasion resistance, dimensional stability, etc. if needed. However, in the rubber design of mix which used the carbon electric conduction mechanism, since electric resistance was sharply changed according to processing conditions, such as a difference in a kneading state, and a rubber flow at the time of vulcanization, it was difficulty to suppress the variation in the electric resistance in a resistance field, while especially a volume resistivity value is  $10^6 - 10^{10}$  ohm-cm.

[0003] In order to solve this trouble, many methods of making [ of the homopolymer of epichlorohydrin or epichlorohydrin and an ethyleneoxide, 2 yuan using the allyl-compound guru SHIJIRU ether as a bridge formation component etc., or 3 yuan ] it into the conductive member for electrophotography using a copolymer are further proposed in JP,58-87572,A, JP,60-150071,A, JP,8-292640,A, etc. as polymer which has an ion electric conduction mechanism.

[0004] It is difficult to, do the roll work and extrusion-molding processing work at the time of rubber kneading processing to an epichlorohydrin system polymer on the other hand. Generally it is known that it can solve when this problem adds a filler during rubber combination. In order to raise processability, with the good electrical property maintained which an epichlorohydrin system polymer originally has, reinforcement nature and electrical conductivity are low, and the filler of the calcium-carbonate system which can make [ many ] a fill is suitable. However, the surface roughness

when performing the surface skin and the grinding process at the time of extrusion, though roll processability was improved is not given to the level from which satisfaction is obtained only by carrying out combination kneading of the usual calcium carbonate.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the conductivity for electrophotography using the conductive rubber material and it which this invention excels [ it ] in processability, maintaining a good electrical property in view of the above-mentioned present condition, and can prevent surface discontinuity — it aims at offering the manufacture method of a member

[0006]

[Means for Solving the Problem] The aforementioned calcium carbonate is a conductive rubber material currently distributed in the state where this invention is a conductive rubber material which consists of the conductive rubber 100 weight section which comes to copolymerize epichlorohydrin, and an ethyleneoxide and/or allyl glycidyl ether, and a calcium carbonate 30 – the 150 weight sections, a maximum droplet size is 30 micrometers or less in the aforementioned conductive rubber, and a mean particle diameter is 1–8 micrometers, and the rate of a particulate material 15 micrometers or more is 10% or less. this invention is explained in full detail below.

[0007] The conductive rubber material of this invention becomes the conductive rubber which comes to copolymerize epichlorohydrin, and an ethyleneoxide and/or allyl glycidyl ether, and a list from a calcium carbonate.

[0008] The 3 yuan copolymer which consists of the 2 yuan copolymer and epichlorohydrin which consist of the 2 yuan copolymer, epichlorohydrin, and allyl glycidyl ether which consist of epichlorohydrin and an ethyleneoxide as the above-mentioned conductive rubber, an ethyleneoxide, and allyl glycidyl ether can be mentioned. Especially, the 3 yuan copolymer which consists of epichlorohydrin, an ethyleneoxide, and allyl glycidyl ether is desirable.

[0009] As a calcium carbonate used by this invention, it is desirable that it is a precipitated calcium carbonate. Even if particle size of whiting is large and it is a pulverizing article, particle size distributions are latus and cannot acquire a distributed state predetermined [ after kneading ] easily.

[0010] As the above-mentioned precipitated calcium carbonate, that whose average of primary particle size secondary particle size is 5 micrometers or less, and is 0.03–1.5 micrometers is still more desirable. Here, primary particle size means the size of one particle when photoing a calcium-carbonate particle with an electron

microscope, and secondary particle size means the mean particle diameter obtained when the underwater dispersion liquid of a calcium carbonate are measured in a centrifuge.

[0011] If secondary particle size exceeds 5 micrometers, trituration and distribution of the calcium carbonate by kneading operation will become difficult, and a desired distributed state will no longer be acquired. It is 3.5 micrometers or less more preferably. While the adhesion behavior to the surface of metal of processing equipment will appear since the rubber molar fraction of the appearance on the front face of forming becomes large, if the average of primary particle size is less than 0.03 micrometers, when a bird clapper has the surface-state improvement effect small and it exceeds 1.5 micrometers, the surface discontinuity by the foreign matter and the surface discontinuity by the calcium-carbonate defluxion at the time of grinding may appear notably at the time of extrusion molding.

[0012] The content of the above-mentioned calcium carbonate in this invention is the 30 – 150 weight section to the above-mentioned conductive rubber 100 weight section. If the desired processability improvement effect is not acquired as they are under 30 weight sections, but the 150 weight sections are exceeded, there will be too many fillers and faults, such as increase more than required of the maldistribution at the time of kneading, the defect by calcium-carbonate powder remains, and a degree of hardness, will be produced. It is the 50 – 120 weight section, and is the 90 – 110 weight section more preferably.

[0013] The above-mentioned calcium carbonate is distributed in the above-mentioned conductive rubber in the state where a maximum droplet size is 30 micrometers or less, and a mean particle diameter is 1–8 micrometers, and the rate of a particulate material with a particle size of 15 micrometers or more is 10% or less.

[0014] If a maximum droplet size exceeds 30 micrometers, the surface discontinuity by the foreign matter and the surface discontinuity by the calcium-carbonate defluxion at the time of grinding will appear notably at the time of extrusion molding. Preferably, it is 25 micrometers or less.

[0015] Since the rubber molar fraction of the appearance on the front face of forming becomes it large that a mean particle diameter is less than 1 micrometer, while the adhesion behavior to the surface of metal of processing equipment appears, the surface-state improvement effect becomes small. Furthermore, it needs to be kneading distribution operated more than required to acquire such a distributed state, and a problem is produced in a production cost. On the other hand, if it exceeds 8 micrometers, the desired processability improvement effect is not acquired, but the

surface skin at the time of extrusion molding will become bad, and the surface roughness at the time of a grinding process will also become large. Preferably, it is 1-4 micrometers.

[0016] That whose particle size is 15 micrometers or more among the calcium carbonates currently distributed in the above-mentioned conductive rubber cannot cover the effect of decreasing irregularity, when making contact to partner material uneven, and becoming the cause of a picture defect and forming an outermost layer of drum by coating. If the rate of a particulate material 15 micrometers or more exceeds 10%, the surface discontinuity by the foreign matter and the surface discontinuity by the calcium-carbonate defluxion at the time of grinding will occur at the time of extrusion molding. Preferably, it is 5% or less.

[0017] It is not limited especially as a vulcanizing agent used with the conductive rubber material of this invention, for example, oil sulfas, 6-methyl quinoxaline -2, a 3-dithio carbamate, etc. can be mentioned.

[0018] It is not limited especially as a vulcanization accelerator used with the conductive rubber material of this invention, for example, a diethyldithiocarbamic-acid tellurium, N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide, a diphenylguanidine, tetramethylthiuramdisulfide, a mercaptobenzothiazole, etc. can be mentioned. These may be used independently and two or more sorts may be used together. A rubber additive with a still better known conductive rubber material of this invention may be added.

[0019] The above-mentioned conductive rubber, a calcium carbonate, and the rubber additive chosen suitably are kneaded so that the distributed state of the above [ a calcium carbonate ] can be acquired by predetermined kneading operation. Unless a setup of kneading conditions is appropriate, the distributed state of a calcium carbonate becomes bad and sufficient processability improvement effect is not acquired. For example, it is desirable to obtain the uniform kneading object which does not have remains fine particles using a conventional method, such as to add plowing-to-replace-surface-soil-with-subsoil operation on the way, using a kneader as kneading equipment.

[0020] Without causing aggravation of the sheet skin at the time of kneading processing, and the fall of processability, with the good electrical property maintained which an epichlorohydrin system copolymer has by specifying the distributed state of the calcium carbonate which carries out kneading distribution to an epichlorohydrin system copolymer, the conductive rubber material of this invention improves the surface skin at the time of extrusion, makes small surface roughness when performing

a grinding process, and can prevent surface discontinuity.

[0021] After fabricating the conductive rubber material of this invention in the shape of a concentric circle and vulcanizing it on a conductive axis or a conductive cylinder base material, the conductive member for electrophotography can be manufactured by using a cylindrical grinder etc. and carrying out the grinding of the front face. When conductive rollers, such as an electrification roller when the conductive rubber material of this invention is fabricated on a conductive axis, as shown in drawing 1 , a developing roller, and an imprint roller, are obtained and the conductive rubber material of this invention is fabricated on a conductive cylinder base material, a conductive belt as shown in drawing 2 can be obtained.

[0022] The method of manufacturing the above-mentioned conductive member for electrophotography is also one of this inventions. the above-mentioned conductivity for electrophotography — in the manufacture method of a member, it is desirable that the surface roughness Rz after grinding is 15 micrometers or less If surface roughness Rz is 15 micrometers or less, the surface discontinuity of the shape of a hole generated by defluxion of a calcium carbonate at the time of grinding will not occur. Therefore, when it is used as a conductive member for electrophotography, uniform contact nature with partner material is obtained, and a desired function can fully be demonstrated. It is 13 micrometers or less more preferably. You may use the conductive rubber material of this invention for members for electrophotography, such as an electrification blade, a cleaning blade, and a toner regulation blade, further.

[0023]

[Example] Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples.

[0024] <Example 1> To the rubber compound which consists of combination 1 shown in Table 1, using the tangent formula kneader (product [ made from MORIYAMA ], and actual capacity 75L), kneading operation was performed and the rubber kneading object was obtained. The ten-place sampling was performed at random from the obtained rubber kneading object, and for every sample, at 160 degrees C, the rubber sheet with a thickness of 2mm was vulcanized for 30 minutes, and was produced. In addition, the calcium carbonate used by each combination was shown in Table 2.

[0025] From four places with each obtained arbitrary rubber sheet, the 20mmx20mm rubber test piece was pierced, and the cross section was observed by one 200 times the scale factor of this with the scanning electron microscope. An example of a picture was shown in drawing 3 . The calcium-carbonate distribution state of the acquired picture was analyzed using image-analysis equipment. Consequently, the



mean particle diameter of the calcium carbonate currently distributed was 2.78 micrometers, the maximum droplet size was 24.15 micrometers, and the rate for which a particle with a particle size [ to measurement particle total ] of 15 micrometers or more accounts was 0.2%.

[0026] Moreover, extrusion molding of the obtained rubber kneading object was carried out with the crosshead extruder, and the surface state (extrusion-molding skin) of an extrusion-molding object was checked visually. Consequently, it checked that the surface skin was good. furthermore, this extrusion-molding object — metal mold — it vulcanized at 160 degrees C inside for 30 minutes, and grinding was carried out with the cylindrical grinder after cooling (grinding stone : GC80) As a result of measuring a grinding front face by the surface roughness measuring device (the Tokyo energy machine factory company make, surfboard circuit tester), surface roughness Rz was 11.5 micrometers. As a result of observing a surface state by one 200 times the scale factor of this with a scanning electron microscope, it was checked that the good grinding front face is obtained.

[0027] <Example 2> Production and evaluation of a kneading object were performed by the same method as an example 1 using the rubber compound which consists of combination 2 shown in Table 1. Consequently, the mean particle diameter of the calcium carbonate currently distributed was 2.47 micrometers, the maximum droplet size was 15.35 micrometers, and the rate for which a particle with a particle size [ to measurement particle total ] of 15 micrometers or more accounts was 0.05%. The surface skin after extrusion molding was also good, and the surface roughness Rz on the front face of grinding was 10.8 micrometers. As a result of observing a surface state by one 200 times the scale factor of this with a scanning electron microscope, it was checked that the good grinding front face is obtained.

[0028] <Example 3> Production and evaluation of a kneading object were performed by the same method as an example 1 using the rubber compound which consists of combination 2 shown in Table 1 except having used the Banbury mixer (the Kobe steel, Ltd. make, No. 3 Banbury mixer) for the kneading machine. An example of the picture of the scanning electron microscope of the rubber test piece cross section pierced from each rubber sheet was shown in drawing 4 . Consequently, the mean particle diameter of the calcium carbonate currently distributed was 2.71 micrometers, the maximum droplet size was 18.65 micrometers, and the rate for which a particle with a particle size [ to measurement particle total ] of 15 micrometers or more accounts was 0.34%. The surface skin after extrusion molding was also good, and the surface roughness Rz on the front face of grinding was 12.1 micrometers. As a result of

observing a surface state by one 200 times the scale factor of this with a scanning electron microscope, it was checked that the good grinding front face is obtained.

[0029] <Example 1 of comparison> Production and evaluation of a kneading object were performed by the same method as an example 1 using the rubber compound which consists of combination 1 shown in Table 1 except having used the Banbury mixer (the Kobe steel, Ltd. make, No. 3 Banbury mixer) for the kneading machine. An example of the picture of the scanning electron microscope of the rubber test piece cross section pierced from each rubber sheet was shown in drawing 4 . Consequently, the mean particle diameter of the calcium carbonate currently distributed was 6.08 micrometers, the maximum droplet size was 31.3 micrometers, and the rate for which a particle with a particle size [ to measurement particle total ] of 15 micrometers or more accounts was 11.0%. The surface skin after extrusion molding was a little bad, and the surface roughness Rz on the front face of grinding was 16.2 micrometers. As a result of observing a surface state by one 200 times the scale factor of this with a scanning electron microscope, many crevices considered to be the remains of defluxion of a calcium carbonate by the grinding front face were observed.

[0030] <Example 2 of comparison> Production and evaluation of a kneading object were performed by the same method as an example 1 except having used the rubber compound which consists of combination 3 shown in Table 1. An example of the picture of the scanning electron microscope of the rubber test piece cross section pierced from each rubber sheet was shown in drawing 5 . Consequently, the mean particle diameter of the calcium carbonate currently distributed was 8.46 micrometers, the maximum droplet size was 36.8 micrometers, and the rate for which a particle with a particle size [ to measurement particle total ] of 15 micrometers or more accounts was 13.1%. The surface skin after extrusion molding was a little bad, and the surface roughness Rz on the front face of grinding was 18.5 micrometers. As a result of observing a surface state by one 200 times the scale factor of this with a scanning electron microscope, many crevices considered to be the remains of defluxion of a calcium carbonate by the grinding front face were observed.

[0031]

[Table 1]

[0032]

[Table 2]

[0033] In addition, evaluation of the extrusion-molding skin in each example and the example of comparison was performed on the following criteria.

[Extrusion-molding skin]

O : the front face of an extrusion-molding object is smooth.

\*\* : Slight irregularity is accepted in the front face of an extrusion-molding object.

x : Much irregularity is accepted in the front face of an extrusion-molding object.

[0034] Furthermore, the following evaluations were performed in each example and the example of comparison.

Viewing estimated the state of the rubber kneading object obtained in [state of kneading object] each example, and the example of comparison on the following criteria.

O : distribution of a calcium carbonate is good.

x : Distribution of a calcium carbonate is poor.

[0035] The following criteria estimated the roll processability at the time of producing a rubber sheet using the rubber kneading object obtained in [roll processability] each example and the example of comparison.

O : it can take out from a roll.

x : It cannot take out from a roll.

[0036] [Mooney viscosity] JIS K It measured based on 6300.

[Vulcanization speed] JIS K It measured based on the die vulcanization examination B method (torsional-oscillation formula cone die vulcanization testing machine) of 6300.

[Breaking strength] JIS K It measured based on 6251.

[Elongation-after-fracture] JIS K It measured based on 6251.

The resistance in [volume resistivity] applied-voltage 250V was measured.

[0037] The above result was shown in Table 3. Furthermore, the histogram showing the distributed state of the calcium carbonate in each example and the example of comparison was shown in drawing 6, and the scanning-electron-microscope photograph on the front face of grinding in an example 1 and the example 1 of comparison was shown in drawing 7 as an example.

[0038]

[Table 3]

[0039]

[Effect of the Invention] Without the sheet skin causing the fall of a bird clapper and processability bad at the time of kneading processing, with a good electrical property maintained, since this invention consists of above-mentioned composition, the

surface skin at the time of extrusion is improved, and surface discontinuity can be prevented small [ surface roughness / when performing a grinding process ].

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section of a conductive roller.

[Drawing 2] It is the \*\* type view of a conductive belt.

[Drawing 3] It is drawing showing an example of calcium-carbonate distribution state observation with the scanning-electron-microscope photograph in examples 1 and 2.

[Drawing 4] It is drawing showing an example of calcium-carbonate distribution state observation with the scanning-electron-microscope photograph in an example 3 and the example 1 of comparison.

[Drawing 5] It is drawing showing an example of calcium-carbonate distribution state observation with the scanning-electron-microscope photograph in the example 2 of comparison.

[Drawing 6] It is the histogram which shows the distributed state of the calcium carbonate in each example and the example of comparison.

[Drawing 7] It is a scanning-electron-microscope photograph on the front face of grinding in an example 1 and the example 1 of comparison.

### [Description of Notations]

1 Rodding

2 Conductive Rubber Material Layer

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-194203

(P2002-194203A)

(43)公開日 平成14年7月10日(2002.7.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ド*(参考)
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	2 H 0 0 3
B 2 9 C 47/02		B 2 9 C 47/02	2 H 0 3 2
C 0 8 K 3/26		C 0 8 K 3/26	2 H 0 7 7
F 1 6 C 13/00		F 1 6 C 13/00	E 3 J 1 0 3
G 0 3 G 15/02	1 0 1	G 0 3 G 15/02	1 0 1 4 F 2 0 7
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-396128(P2000-396128)

(22)出願日 平成12年12月26日(2000.12.26)

(71)出願人 000005061

バンドー化学株式会社

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

(72)発明者 永見 晴資

神戸市兵庫区明和通3-2-15 バンドー  
化学株式会社内

(72)発明者 河村 諭

神戸市兵庫区明和通3-2-15 バンドー  
化学株式会社内

(74)代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性ゴム材料及び電子写真用導電性部材の製造方法

(57)【要約】

【課題】 良好な電気特性を維持したまま、加工性に優れ、表面欠陥を防止できる導電性ゴム材料及びそれを用いた電子写真用導電性部材の製造方法を提供する。

【解決手段】 エピクロルヒドリンと、エチレンオキサイド及び／又はアリルグリシジルエーテルとを共重合してなる導電性ゴム100重量部、並びに、炭酸カルシウム30～150重量部からなる導電性ゴム材料であつて、前記炭酸カルシウムは、前記導電性ゴム中に、最大粒径が30 $\mu$ m以下であり、平均粒径が1～8 $\mu$ mであり、かつ、粒径15 $\mu$ m以上の分散粒子の割合が10%以下である状態で分散している導電性ゴム材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エピクロルヒドリンと、エチレンオキサイド及び／又はアリルグリシジルエーテルとを共重合してなる導電性ゴム100重量部、並びに、炭酸カルシウム30～150重量部からなる導電性ゴム材料であって、前記炭酸カルシウムは、前記導電性ゴム中に、最大粒径が30 $\mu$ m以下であり、平均粒径が1～8 $\mu$ mであり、かつ、粒径15 $\mu$ m以上の分散粒子の割合が10%以下である状態で分散していることを特徴とする導電性ゴム材料。

【請求項2】 炭酸カルシウムは、2次粒径が5 $\mu$ m以下であり、かつ、1次粒径の平均値が0.03～1.5 $\mu$ mである軽質炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1記載の導電性ゴム材料。

【請求項3】 請求項1又は2記載の導電性ゴム材料からなることを特徴とする電子写真装置用導電性部材。

【請求項4】 請求項1又は2記載の導電性ゴム材料を導電性軸芯上に同心円状に成形し、加硫した後に表面を研削することを特徴とする電子写真用導電性部材の製造方法。

【請求項5】 請求項1又は2記載の導電性ゴム材料を導電性円筒支持体上に同心円状に成形し、加硫した後に表面を研削することを特徴とする電子写真用導電性部材の製造方法。

【請求項6】 研削後の表面粗度R<sub>z</sub>が15 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項4又は5記載の電子写真用導電性部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、OA機器等に用いられ、特に、帯電、転写、現像等の目的のために用いられる導電性ゴム材料及びそれを用いた電子写真用導電性部材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】OA機器等の各部材には、必要に応じて、電気抵抗性、バラツキ安定性、環境安定性等を伴う導電性能、非汚染性、低硬度、低摩擦係数、耐摩耗性、寸法安定性等が求められる。しかしながら、特に体積固有抵抗値が10<sup>6</sup>～10<sup>10</sup>Ω・cmである中抵抗領域における電気抵抗のバラツキを抑えることは、カーボン導電機構を用いたゴム配合設計では、混練状態の違いや加硫時のゴム流動等の加工条件によって電気抵抗が大きく変動するので困難であった。

【0003】この問題点を解決するために、イオン導電機構を有するポリマーとして、エピクロルヒドリンの単独重合体、又は、エピクロルヒドリンとエチレンオキサイド、更に、架橋成分としてのアリルグリシジルエーテル等を用いた2元又は3元共重合体を使用して電子写真用導電部材とする方法が特開昭58-87572号公報、特開昭60-150071号公報、特開平8-29

2640号公報等において多数提案されている。

【0004】一方、エピクロルヒドリン系重合体に対して、ゴム混練加工時のロール作業及び押出成形加工作業を行うことは困難である。一般にこの問題は、ゴム配合中に充填材を加えることにより解決可能であることが知られている。エピクロルヒドリン系重合体が本来持つ良好な電気特性を維持したまま加工性を向上させるには、補強性、電気伝導性が低く、かつ、充填量を多くできる炭酸カルシウム系の充填材が好適である。しかしながら、通常の炭酸カルシウムを配合混練するだけでは、ロール加工性が改良されたとしても押出時の表面肌や研削加工を施したときの表面粗度は満足の得られる水準には達しない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、良好な電気特性を維持したまま、加工性に優れ、表面欠陥を防止できる導電性ゴム材料及びそれを用いた電子写真用導電性部材の製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、エピクロルヒドリンと、エチレンオキサイド及び／又はアリルグリシジルエーテルとを共重合してなる導電性ゴム100重量部、並びに、炭酸カルシウム30～150重量部からなる導電性ゴム材料であって、前記炭酸カルシウムは、前記導電性ゴム中に、最大粒径が30 $\mu$ m以下であり、平均粒径が1～8 $\mu$ mであり、かつ、15 $\mu$ m以上の分散粒子の割合が10%以下である状態で分散している導電性ゴム材料である。以下に本発明を詳述する。

【0007】本発明の導電性ゴム材料は、エピクロルヒドリンと、エチレンオキサイド及び／又はアリルグリシジルエーテルとを共重合してなる導電性ゴム及び、並びに、炭酸カルシウムからなるものである。

【0008】上記導電性ゴムとしては、エピクロルヒドリン及びエチレンオキサイドからなる2元共重合体、エピクロルヒドリン及びアリルグリシジルエーテルからなる2元共重合体、エピクロルヒドリン、エチレンオキサイド及びアリルグリシジルエーテルからなる3元共重合体を挙げるができる。なかでも、エピクロルヒドリン、エチレンオキサイド及びアリルグリシジルエーテルからなる3元共重合体が好ましい。

【0009】本発明で用いられる炭酸カルシウムとしては、軽質炭酸カルシウムであるのが好ましい。重質炭酸カルシウムは粒径が大きく、また微粉砕品であっても粒径分布が広いので、混練後所定の分散状態を得にくい。

【0010】上記軽質炭酸カルシウムとしては、更に、2次粒径が5 $\mu$ m以下であり、かつ、1次粒径の平均値が0.03～1.5 $\mu$ mであるものが好ましい。ここで、1次粒径とは炭酸カルシウム粒子を電子顕微鏡で撮影したときの1粒子の大きさを意味し、2次粒径とは炭

酸カルシウムの水中分散液を遠心沈降法にて測定したときに得られる平均粒径を意味する。

【0011】2次粒径が $5\mu\text{m}$ を超えると、混練操作による炭酸カルシウムの粉碎・分散が困難となり、所望の分散状態が得られなくなる。より好ましくは、 $3.5\mu\text{m}$ 以下である。1次粒径の平均値が $0.03\mu\text{m}$ 未満であると、成形表面の見かけのゴム分率が大きくなるため加工装置の金属表面への粘着挙動が現れる一方、表面状態改良効果は小さくなることもあり、 $1.5\mu\text{m}$ を超えると、押出成形時に異物による表面欠陥及び研削時の炭酸カルシウム脱落による表面欠陥が顕著に表れることがある。

【0012】本発明における上記炭酸カルシウムの含有量は、上記導電性ゴム100重量部に対して30～150重量部である。30重量部未満であると、所望の加工性改良効果が得られず、150重量部を超えると、充填材が多すぎ、混練時の分散不良、炭酸カルシウム粉残留による不良、硬度の必要以上の増大等の不具合を生じる。好ましくは、50～120重量部であり、より好ましくは、90～110重量部である。

【0013】上記炭酸カルシウムは、上記導電性ゴム中に、最大粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒径が $1\sim8\mu\text{m}$ であり、かつ、粒径 $15\mu\text{m}$ 以上の分散粒子の割合が10%以下である状態で分散している。

【0014】最大粒径が $30\mu\text{m}$ を超えると、押出成形時に異物による表面欠陥及び研削時の炭酸カルシウム脱落による表面欠陥が顕著に表れる。好ましくは、 $25\mu\text{m}$ 以下である。

【0015】平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であると、成形表面の見かけのゴム分率が大きくなるため加工装置の金属表面への粘着挙動が現れる一方、表面状態改良効果は小さくなる。更に、このような分散状態を得るには必要以上の混練分散操作が必要であり、生産コストに問題を生じる。一方、 $8\mu\text{m}$ を超えると、所望の加工性改良効果が得られず、押出成形時の表面肌が悪くなり、研削加工時の表面粗度も大きくなる。好ましくは、 $1\sim4\mu\text{m}$ である。

【0016】上記導電性ゴム中に分散している炭酸カルシウムのうち粒径が $15\mu\text{m}$ 以上であるものは、相手材との接触を不均一にし、画像欠陥の原因になり、また、最外層をコーティングにより形成する場合も、凹凸を減少させる効果をカバーしきれない。 $15\mu\text{m}$ 以上の分散粒子の割合が10%を超えると、押出成形時に異物による表面欠陥及び研削時の炭酸カルシウム脱落による表面欠陥が発生する。好ましくは、5%以下である。

【0017】本発明の導電性ゴム材料で用いられる加硫剤としては特に限定されず、例えば、オイルサルファ一、6-メチルキノキサリン-2、3-ジチオカルバメート等を挙げることができる。

【0018】本発明の導電性ゴム材料で用いられる加硫

促進剤としては特に限定されず、例えば、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、ジフェニルグアニジン、テトラメチルチウラムジスルフィド、メルカプトベンゾチアゾール等を挙げることができる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。本発明の導電性ゴム材料は、更に、公知のゴム添加剤が添加されてもよい。

【0019】上記導電性ゴム、炭酸カルシウム、及び、適宜選択されたゴム添加剤は、所定の混練操作により炭酸カルシウムが上記の分散状態を得られるように混練される。混練条件の設定が適切でないと炭酸カルシウムの分散状態が悪くなり、十分な加工性改良効果が得られない。例えば、混練装置としてニーダーを用い、途中に天地返し操作を加える等の常法を用いて残留粉体のない均一な混練物を得ることが好ましい。

【0020】本発明の導電性ゴム材料は、エピクロロヒドリン系共重合体に混練分散せしめた炭酸カルシウムの分散状態を規定することによって、エピクロロヒドリン系共重合体が持つ良好な電気特性を維持したまま混練加工時のシート肌の悪化や、加工性の低下を招くことなく、押出時の表面肌を改良し、研削加工を施したときの表面粗度を小さくして表面欠陥を防止できる。

【0021】本発明の導電性ゴム材料を導電性軸芯上又は導電性円筒支持体上に同心円状に成形し、加硫した後には円筒研削盤等を用いて表面を研削することにより電子写真用導電性部材を製造することができる。本発明の導電性ゴム材料を導電性軸芯上に成形した場合は、図1に示すような帯電ローラ、現像ローラ、転写ローラ等の導電性ローラが得られ、また、本発明の導電性ゴム材料を導電性円筒支持体上に成形した場合は、図2に示すような導電性ベルトを得ることができる。

【0022】上記電子写真用導電性部材を製造する方法もまた、本発明の1つである。上記の電子写真用導電性部材の製造方法においては、研削後の表面粗度 $R_z$ が $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面粗度 $R_z$ が $15\mu\text{m}$ 以下であれば、研削時に炭酸カルシウムの脱落によって発生する穴状の表面欠陥が発生しない。従って、電子写真用導電性部材として使用したときに、相手材との均一な接触性が得られ、所望の機能を十分に発揮することができる。より好ましくは、 $13\mu\text{m}$ 以下である。本発明の導電性ゴム材料は、更に、帯電ブレード、クリーニングブレード、トナー規制ブレード等の電子写真用部材に用いてもよい。

【0023】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0024】〈実施例1〉表1に示した配合1からなるゴム配合物に対して、接線式ニーダー（モリヤマ社製、

実容量 75 L) を用い、混練操作を行い、ゴム混練物を得た。得られたゴム混練物からランダムに 10 カ所サンプリングを行い、各サンプル毎に厚さ 2 mm のゴムシートを 160℃ で 30 分加硫して作製した。なお、各配合で用いられた炭酸カルシウムは表 2 に示した。

【0025】得られた各ゴムシートの任意の 4 カ所から、20 mm × 20 mm のゴム試験片を打ち抜き、その断面を走査型電子顕微鏡にて倍率 200 倍で観察した。図 3 に画像の一例を示した。得られた画像の炭酸カルシウム分散状態を画像解析装置を用いて解析した。その結果、分散している炭酸カルシウムの平均粒径は 2.78 μm であり、最大粒径は 24.15 μm であり、計測粒子全数に対する粒径 15 μm 以上の粒子の占める割合は 0.2% であった。

【0026】また、得られたゴム混練物をクロスヘッド押出機にて押出成形し、押出成形物の表面状態(押出成形肌)を目視で確認した。その結果、表面肌が良好であることを確認した。更に、本押出成形物を金型内で 160℃ で 30 分加硫し、冷却後円筒研削盤(砥石: GC80)で研削した。研削表面を表面粗度測定装置(東京精機製作所社製、サーフテスタ)で測定した結果、表面粗度 Rz は 11.5 μm であった。表面状態を走査型電子顕微鏡にて倍率 200 倍で観察した結果、良好な研削表面が得られていることが確認された。

【0027】〈実施例 2〉表 1 に示した配合 2 からなるゴム配合物を用い、実施例 1 と同様の方法で混練物の作製及び評価を行った。その結果、分散している炭酸カルシウムの平均粒径は 2.47 μm であり、最大粒径は 15.35 μm であり、計測粒子全数に対する粒径 15 μm 以上の粒子の占める割合は 0.05% であった。押出成形後の表面肌も良好で、研削表面の表面粗度 Rz は 10.8 μm であった。表面状態を走査型電子顕微鏡にて倍率 200 倍で観察した結果、良好な研削表面が得られていることが確認された。

【0028】〈実施例 3〉表 1 に示した配合 2 からなるゴム配合物を用い、混練機にバンバリーミキサー(神戸製鋼所社製、3 号バンバリーミキサー)を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で混練物の作製及び評価を行っ

た。各ゴムシートから打ち抜いたゴム試験片断面の走査型電子顕微鏡の画像の一例は図 4 に示した。その結果、分散している炭酸カルシウムの平均粒径は 2.71 μm であり、最大粒径は 18.65 μm であり、計測粒子全数に対する粒径 15 μm 以上の粒子の占める割合は 0.34% であった。押出成形後の表面肌も良好で、研削表面の表面粗度 Rz は 12.1 μm であった。表面状態を走査型電子顕微鏡にて倍率 200 倍で観察した結果、良好な研削表面が得られていることが確認された。

【0029】〈比較例 1〉表 1 に示した配合 1 からなるゴム配合物を用い、混練機にバンバリーミキサー(神戸製鋼所社製、3 号バンバリーミキサー)を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で混練物の作製及び評価を行った。各ゴムシートから打ち抜いたゴム試験片断面の走査型電子顕微鏡の画像の一例は図 4 に示した。その結果、分散している炭酸カルシウムの平均粒径は 6.08 μm であり、最大粒径は 31.3 μm であり、計測粒子全数に対する粒径 15 μm 以上の粒子の占める割合は 11.0% であった。押出成形後の表面肌はやや悪く、研削表面の表面粗度 Rz は 16.2 μm であった。表面状態を走査型電子顕微鏡にて倍率 200 倍で観察した結果、研削表面に炭酸カルシウムの脱落跡と思われる凹部が多数観察された。

【0030】〈比較例 2〉表 1 に示した配合 3 からなるゴム配合物を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で混練物の作製及び評価を行った。各ゴムシートから打ち抜いたゴム試験片断面の走査型電子顕微鏡の画像の一例は図 5 に示した。その結果、分散している炭酸カルシウムの平均粒径は 8.46 μm であり、最大粒径は 36.8 μm であり、計測粒子全数に対する粒径 15 μm 以上の粒子の占める割合は 13.1% であった。押出成形後の表面肌はやや悪く、研削表面の表面粗度 Rz は 18.5 μm であった。表面状態を走査型電子顕微鏡にて倍率 200 倍で観察した結果、研削表面に炭酸カルシウムの脱落跡と思われる凹部が多数観察された。

【0031】

【表 1】



	配合1	配合2	配合3
ポリマー*1	100.00	100.00	100.00
カーボン*2	15.00	15.00	15.00
炭酸カルシウム(1)	75.00	—	—
炭酸カルシウム(2)	—	75.00	—
炭酸カルシウム(3)	—	—	75.00
酸化亜鉛	5.00	5.00	5.00
ステアリン酸	1.00	1.00	1.00
加硫剤*3	0.50	0.50	0.50
加硫促進剤(1)*4	1.00	1.00	1.00
加硫促進剤(2)*5	1.50	1.50	1.50

\*1:エビタロルヒトリトシ—エチレンオキシド—アリルグリシジルエーテル共重合体(エチサンオキシド20mol%、アリルグリシジルエーテル5mol%)

\*2:SRFカーボン

\*3:オイルサルファー

\*4:テトラメチルチウラムシスルไฟド

\*5:メルカプトベンゾチアゾール

【0032】

【表2】

炭酸カルシウム	品名	製造者	1次粒径 ( $\mu\text{m}$ )	2次粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	pH	DOP吸油量 ( $\text{ml}/100\text{g}$ )	かさ比重 ( $\text{ml}/100\text{g}$ )	表面処理
炭酸カルシウム(1)	シムバ-W	白石工業	0.9	3.2	5.6	9.6	30	290	なし
炭酸カルシウム(2)	スターブライトEC	神島化学	0.08	1.1	6	9.3	72	210	なし
炭酸カルシウム(3)	スーパ-S	丸尾炭素	1.8	6.3	0.8	9.4	27	180	なし
測定方法			電子顕微鏡 写真より計測	遠心沈降法	空気透過法	水懸濁液法	JIS K 6101	JIS K 6101	

【0033】なお、各実施例及び比較例における押出成形肌の評価は以下のような基準にて行った。

〔押出成形肌〕

○：押出成形物の表面が滑らかである。

△：押出成形物の表面に僅かの凹凸が認められる。

×：押出成形物の表面に多数の凹凸が認められる。

【0034】更に、各実施例及び比較例において以下のような評価を行った。

10 〔混練物の状態〕各実施例及び比較例で得られたゴム混練物の状態の評価を以下の基準で目視にて行った。

○：炭酸カルシウムの分散が良好である。

×：炭酸カルシウムの分散が不良である。

【0035】〔ロール加工性〕各実施例及び比較例で得られたゴム混練物を用いてゴムシートを作製する際のロール加工性を以下の基準で評価した。

○：ロールから取り出すことができる。

×：ロールから取り出すことができない。

【0036】〔ムーニー粘度〕JIS K 6300に準拠して測定した。

20 〔加硫速度〕JIS K 6300のダイ加硫試験B法（ねじり振動式円錐ダイ加硫試験機）に準拠して測定した。

〔破断強度〕JIS K 6251に準拠して測定した。

〔破断伸び〕JIS K 6251に準拠して測定した。

〔体積固有抵抗〕印加電圧250Vにおける抵抗値を測定した。

30 〔0037〕以上の結果を表3に示した。更に、各実施例及び比較例における炭酸カルシウムの分散状態を表すヒストグラムを図6に示し、例として、実施例1及び比較例1における研削表面の走査電子顕微鏡写真を図7に示した。

【0038】

〔表3〕

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
		配合1	配合2	配合2	配合1	配合3
炭酸カルシウム種		シルバーW	スタープラントEC	スタープラントEC	シルバーW	スーパーS
混練機		ニーダー	ニーダー	ハンパラー	ハンパラー	ニーダー
加工状態	混練物の状態(目視)	○	○	○	○	○
	ロール加工性(目視)	○	○	○	○	○
	押出成形肌(目視)	○	○	○	△	×
炭酸カルシウム分散状態	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	2.78	2.47	2.71	6.08	8.46
	最大粒径( $\mu\text{m}$ )	24.15	15.35	18.65	31.3	36.8
	粒径15 $\mu\text{m}$ 以上の粒子比率(%)	0.2	0.05	0.34	11	13.1
研削状態	研削表面粗度 $R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	11.5	10.8	12.1	16.2	18.5
	表面状態観察(SEM観察)	良好	良好	良好	脱着穴有	脱着穴多数
	$\mu$ -ニー粘度(ML1+4100°C)(point)	45	47	45	42	42
物性評価	加硫速度(160°C×60min) T90(秒)	7.5	7.7	7.6	7.4	7.8
	破断強度 TB(MPa)	5.4	6.3	6.2	5.4	5.1
	破断伸び EB(%)	590	630	610	670	680
	体積固有抵抗( $\Omega\text{-cm}$ )	$8.3 \times 10^8$	$8.1 \times 10^8$	$8.3 \times 10^8$	$8.2 \times 10^8$	$8.2 \times 10^8$
	印加電圧250V					
総合判定		○	○	○	×	×

## 【0039】

【発明の効果】本発明は、上述の構成よりなるので、良好な電気特性を維持したまま混練加工時にシート肌が悪くなることや加工性の低下を招くことなく、押出時の表面肌を改良し、研削加工を施したときの表面粗度を小さくかつ表面欠陥を防止できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】導電性ローラの断面模式図である。

【図2】導電性ベルトの模式図である。

【図3】実施例1、2における走査電子顕微鏡写真での炭酸カルシウム分散状態観察の一例を示す図である。

【図4】実施例3、比較例1における走査電子顕微鏡写

真での炭酸カルシウム分散状態観察の一例を示す図である。

【図5】比較例2における走査電子顕微鏡写真での炭酸カルシウム分散状態観察の一例を示す図である。

【図6】各実施例及び比較例における炭酸カルシウムの分散状態を示すヒストグラムである。

【図7】実施例1及び比較例1における研削表面の走査電子顕微鏡写真である。

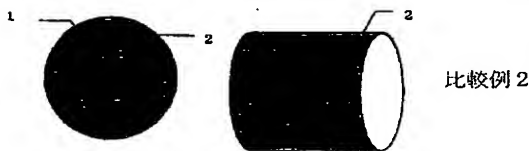
## 【符号の説明】

- 1 芯金
- 2 導電性ゴム材料層

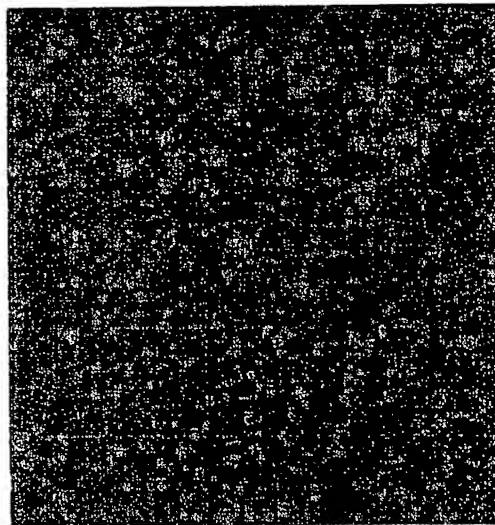
【図1】

【図2】

【図5】

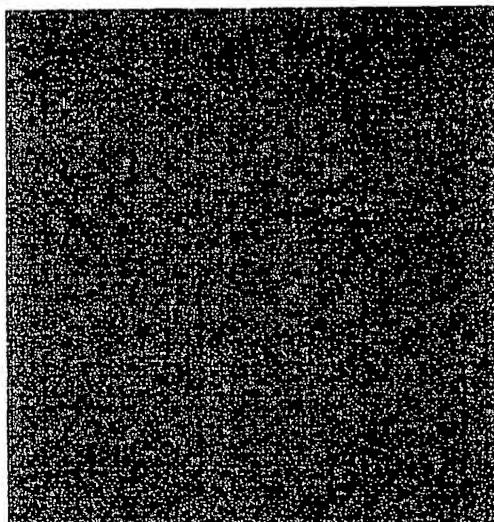


比較例2

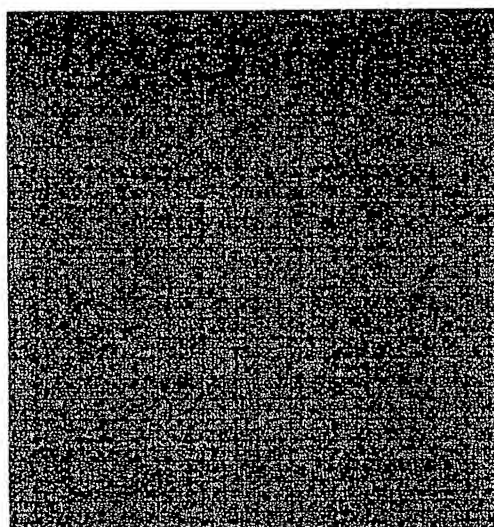


【図 3】

実施例 1

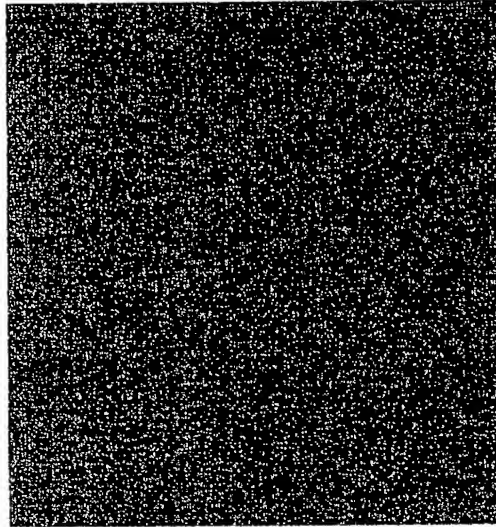


実施例 2

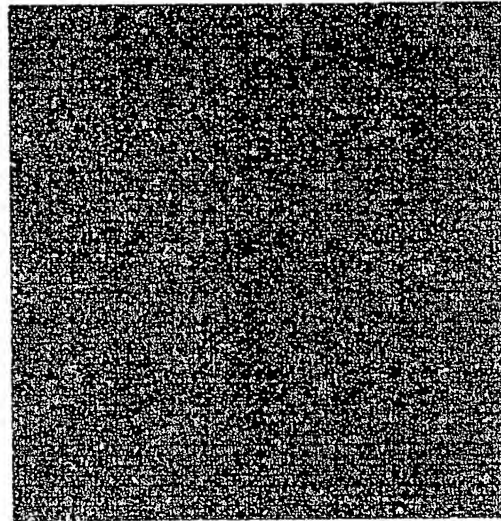


【図4】

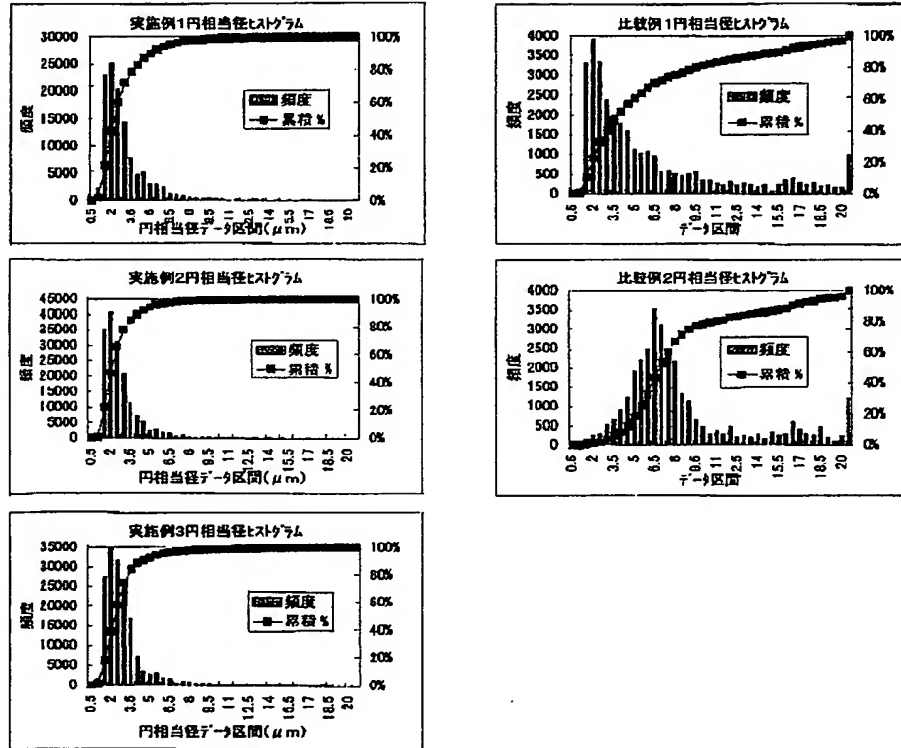
実施例3



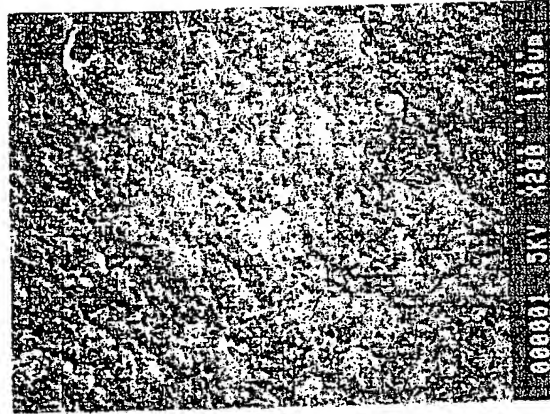
比較例1



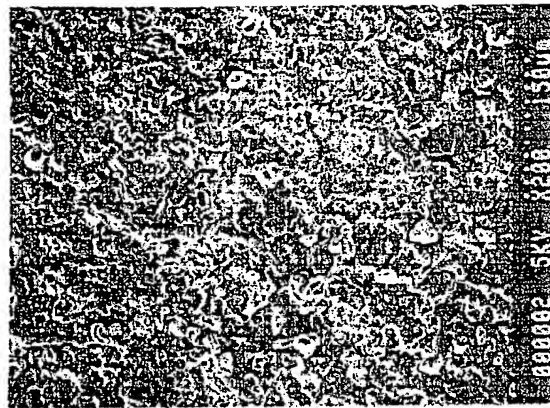
【図6】



【図7】



実施例1



比較例1

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 15/08

15/16

// B 2 9 K 21:00

B 2 9 L 31:32

識別記号

5 0 1

1 0 3

F I

G 0 3 G 15/08

15/16

B 2 9 K 21:00

B 2 9 L 31:32

テーマコード(参考)

5 0 1 D 4 J 0 0 2

1 0 3

F ターム(参考) 2H003 BB11 CC05  
2H032 AA05 BA08 BA19  
2H077 AC04 AD06 AD14 FA01 FA22  
FA25  
3J103 AA02 AA12 AA85 BA41 EA03  
EA20 FA15 FA18 GA02 GA57  
GA58 GA60 HA03 HA12 HA20  
HA53  
4F207 AD03 AD18 AE03 AH04 AH33  
AH53 KA01 KB18 KW26 KW41  
4J002 CH021 CH041 DE236 GQ00